Zur

Geschichte des Anthracens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Heinrich Offermann

aus

Köln a/Rhein.

Leipzig 1894.

Referent: Prof. Dr Michaelis.

Seinen lieben Eltern

gewidmet

von

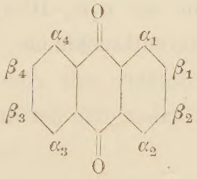
ihrem dankbaren Sohne.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0055

Zur Geschichte des Anthracens.

Für die folgenden Betrachtungen ist als Anthrachinonschema das folgende gewählt:



Von den theoretisch möglichen 10 Dioxyanthrachinonen sind 9 dargestellt und von diesen folgende in ihrer Constitution erkannt:

1) Alizarin als $\alpha_1\beta_1$-Dioxyanthrachinon. Die relative Stellung der Hydroxyle dieses Dioxyanthrachinons ist dadurch bewiesen, dass es sowohl aus Erythrooxyanthrachinon[1]) als auch aus Metaoxyanthrachinon durch directe Sauerstoffaufnahme in der alkalischen Schmelze entsteht, dass es ferner in der Kalischmelze als Spaltungsproducte Benzoësäure und Protocatechusäure liefert[2]), sowie endlich dadurch, dass Alizarin durch Condensation von Phtalsäure mit Brenzkatechin entsteht[3]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 968.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1293.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 968.

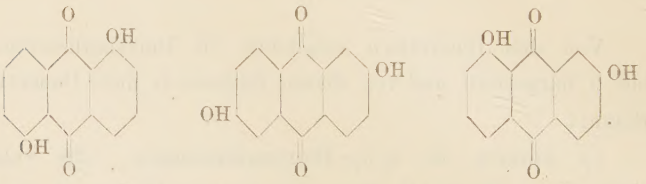
2) Chinizarin, $\alpha_1\alpha_2$-Dioxyanthrachinon[4]). Die Synthese aus Phtalsäure und Hydrochinon ist für die Constitution dieses Dioxyanthrachinons bestimmend.

3) Purpuroxanthin, $\alpha_1\beta_2$-Dioxyanthrachinon. Die Stellung der Hydroxyle ist bestimmt aus der synthetischen Darstellung desselben aus Purpurin durch Reduction[5]).

4) Hystazarin, $\beta_1\beta_2$-Dioxyanthrachinon. Bei der Condensation von Phtalsäure und Brenzkatechin mit concentrirter Schwefelsäure fand Liebermann[6]) neben Alizarin ein neues Dioxyanthrachinon, welchem obiger Forscher den Namen Hystazarin beilegte, und aus dieser Synthese war die Constitution desselben als $\beta_1\beta_2$ erkannt.

Von den Dioxyanthrachinonen mit auf beide Benzolkerne vertheilten Hydroxylgruppen ist mit Sicherheit in seiner Constitution erkannt, nur

5) das Anthrarufin als $\alpha_1\alpha_3$-Dioxyanthrachinon. Es ist dies eins der drei Dioxyanthrachinone, welche durch Condensation von m-Oxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehen[7]) und denen daher eine der drei Formeln zukommt[8]):



Da das Anthrarufin sich in der Kalischmelze in Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure spaltet[9]), so kommt demselben die Constitution $\alpha_1\alpha_3$ zu, und so bleiben für die beiden neben

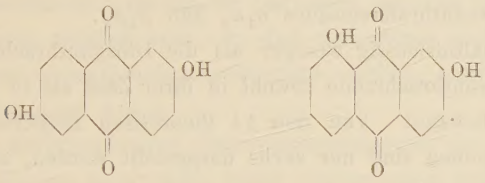
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 508.
[5]) Liebig's Annalen **183**, 13.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2501.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1176.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 1617.
[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

Anthrarufin bei der Condensation entstehenden Dioxyanthrachinone:

6) das Metabenzdioxyanthrachinon und

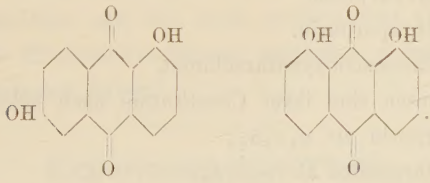
7) die Anthraflavinsäure,

folgende beide Structurformeln übrig:



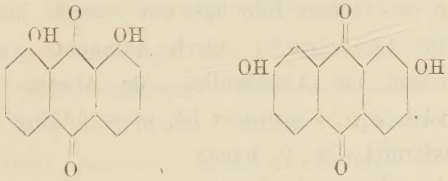
Aus seiner Spaltung in Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure leitete Liebermann und Dehnst[10]) für

8) das Chrysazin folgende Formeln ab:



und so bleiben endlich für

9) die Isoanthraflavinsäure und das noch unbekannte letzte Isomere des Alizarins nur noch zwei Formeln übrig, nämlich:



Es sind also genau bekannt:

1) Alizarin $\alpha_1\beta_1$,

2) Chinizarin $\alpha_1\alpha_2$,

3) Purpuroxanthin $\alpha_1\beta_2$,

4) Hystazarin $\beta_1\beta_2$,

5) Anthrarufin $\alpha_1\alpha_3$,

[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

während für die folgenden bekannten Dioxyanthrachinone die Wahl zwischen je zwei Structurformeln möglich ist, und zwar für:

6) Metabenzdioxyanthrachinon
7) Anthraflavinsäure } $\beta_1\beta_3$ und $\beta_1\alpha_4$,
8) Chrysazin $\alpha_1\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_4$,
9) Isoanthraflavinsäure $\alpha_1\alpha_4$ und $\beta_1\beta_4$.

Verhältnismässig weniger als die Dioxyanthrachinone sind die Trioxyanthrachinone sowohl in ihrer Zahl als in ihrer Constitution bekannt. Von den 14 theoretisch möglichen Trioxyanthrachinonen sind nur sechs dargestellt worden, nämlich:

1) Purpurin,
2) Anthragallol,
3) Oxychrysazin,
4) Flavopurpurin,
5) Anthrapurpurin,
6) Metabenztrioxyanthrachinon,

und von diesen sind ihrer Constitution nach bekannt:

1) Purpurin als $\alpha_1\beta_1\alpha_2$,
2) Anthragallol als $\alpha_1\beta_1\beta_2$,

während für

3) Oxychrysazin zwei Formeln aufgestellt wurden[11]: $\alpha_1\beta_1\alpha_3$ und $\alpha_1\alpha_3\alpha_4$. Die Constitution des Purpurins als $\alpha_1\beta_1\alpha_2$ ist bewiesen aus seiner Bildungsweise sowohl aus Alizarin[12] als auch aus Chinizarin[13] durch Aufnahme von Sauerstoff beim Schmelzen mit Aetzalkalien; da Alizarin nach $\alpha_1\beta_1$, Chinizarin nach $\alpha_1\alpha_2$ constituirt ist, muss folglich Purpurin die Constitutionsformel $\alpha_1\alpha_2\beta_1$ haben.

Für das Anthragallol sind dessen Hydroxylstellungen bewiesen aus seiner Synthese sowohl aus Phtalsäure und Pyrogallol als auch aus Benzoësäure und Gallussäure. Da Gallussäure die Constitution 1, 3, 4, 5 (COOH in 1) hat, so ist für das Anthragallol nur eine Formel denkbar, nämlich $\alpha_1\beta_1\beta_2$.

[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.
[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1545.
[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 152.

Die für das Oxychrysazin von Liebermann und Dehnst hergeleiteten beiden Formeln ergeben sich aus seiner Bildungsweise sowohl aus Chrysazin als auch aus Anthrarufin in der oxydirenden Kalischmelze. Es kommen ihm demnach sowohl die relativen Stellungen der Hydroxyle des Chrysazins als auch des Anthrarufins zu. Da nun für Chrysazin, wie oben geschildert, zwei Formeln möglich sind, so sind demgemäss auch für das Oxychrysazin zwei Constitutionsformeln möglich, entweder nach $\alpha_1\beta_1\alpha_3$ oder nach $\alpha_1\alpha_3\alpha_4$.

Den übrigbleibenden Trioxyanthrachinonen ist eine bestimmte Structur noch nicht sicher zugesprochen worden, und die Existenz des von Dehnst[14]) erhaltenen Metabenztrioxyanthrachinons steht im Widerspruche mit den Angaben von Schunk und Römer, Lifschütz und Andern. Diesen Widerspruch zu erklären und die noch zweifelhaften Constitutionen der Di- und Trioxyanthrachinone möglichst aufzuklären, war Zweck vorliegender Arbeit.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Metabenzdioxyanthrachinons, Anthrarufins und der Anthraflavinsäure.

A. Darstellung der m-Oxybenzoësäure.

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darstellung der m-Oxybenzoësäure sind sowohl wegen zeitraubender Ausführung als auch wegen geringer Ausbeute an reinem Materiale nicht geeignet, grössere Mengen der Säure im Laboratorium darzustellen. Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet nicht nur in einfacher und bequemer Weise zu einer reinen m-Oxybenzoësäure zu gelangen, sondern auch dieselbe in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Je 500 g Benzoësäure (aus Toluol) werden im geräumigen Kolben mit 1 kg rauchender Schwefelsäure von circa 20 pC.

[14]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

Anhydridgehalt übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetze erwärmt. Schon bei 40—50° löst sich die Benzoësäure auf und bei gesteigerter Temperatur färbt sich der Inhalt des Kolbens intensiv dunkel unter mässiger Entwickelung von schwefliger Säure. Die Reactionsmasse wird solange auf 210° erhalten, bis eine Probe mit Wasser vollständig in Lösung geht, was nach fünfstündigem Erhitzen der Fall ist. Die erkaltete Schmelze giesst man sodann in zwei Liter kaltes Wasser oder Eis, filtrirt wenn nöthig, und giesst das Filtrat in fünf Liter kochende concentrirte Kochsalzlösung unter Zusatz von 150 g festem Kochsalz. Die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse von saurem m-benzoësulfonsaurem Natrium wird mit einer kalten gesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen und schliesslich durch Pressen von den letzten Antheilen an Mutterlauge befreit.

Zur weiteren Reinigung wird das Salz nochmals aus kochender gesättigter Kochsalzlösung umkrystallisirt und so das saure m-benzoësulfonsaure Natron in weissen Nadeln erhalten. Die nach dem Abpressen erhaltenen Kuchen wurden bei 100° getrocknet; die Ausbeute an reinem Salz betrug etwas über 90 pC. Die Analyse des dreimal aus Kochsalzlösung umkrystallisirten, zwischen Fliesspapier gepressten und bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

I. 1 g erfordert zur Neutralisation 40,0 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH.

II. 1,0 g erfordert 22,0 ccm $\frac{1}{10}$ norm. $AgNO_3$, enthält demnach 0,1287 NaCl; für die Bestimmung waren also nicht 1,0 g, sondern 0,8714 g reines Salz angewendet worden. Für die Neutralisation des sauren m-benzoësulfonsauren Natriums berechnen sich 10,56 pC. Na, während gefunden wurde 10,26 pC. Na.

B. Kalischmelze des sauren m-benzoësulfonsauren Natriums.

Nach zahlreich angestellten Vorversuchen hat sich nachstehendes Verfahren als das günstigste erwiesen: 500 g Sulfonat werden mit 200 ccm concentrirter Natronlauge zu einem Brei

angerührt, auf dem Wasserbade erwärmt, und mit noch 100 g festem gepulvertem Aetznatron verrieben. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisirt und in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kali-Natron eingetragen. Unter fortwährendem Umrühren wird die Schmelze allmählich auf 210 bis 220° erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Stunden lang erhalten. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und mit roher Salzsäure zersetzt, wobei sich die m-Oxybenzoësäure krystallinisch ausscheidet. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird dieselbe aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die Waschwässer und Mutterlaugen werden vereinigt, mit Aether tüchtig ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende m-Oxybenzoësäure wie oben gereinigt. Die Ausbeute beträgt 93 pC. der theoretischen.

Die so erhaltene Säure zeigt den Schmelzp. 200,8°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid weder Niederschlag noch Färbung, ebenso bleibt sie auf Zusatz von Barytwasser vollständig klar. Sie krystallisirt ohne Wasser in den für die m-Oxybenzoësäure so charakteristischen blumenkohlartig gruppirten weissen Blättchen und ist also frei von p-Oxybenzoësäure.

C. Condensation der m-Oxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure.

Je nach der Reactionstemperatur und der Concentration der Schwefelsäure verläuft die Condensation der m-Oxybenzoësäure in verschiedener Weise. Die beste Ausbeute an Dioxyanthrachinonen erhält man unter den von Schunk und Römer angegebenen Reactionsbedingungen. Genannte Forscher verwendeten reine und 10 pC. Wasser enthaltende Schwefelsäure und erhitzten auf 190°. Bei Anwendung verschieden starker Schwefelsäure und verschiedenen Temperaturen hat sich nun Folgendes gezeigt: Erhitzt man m-Oxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure auf Temperaturen nicht über 190°, so findet zugleich Condensation zum Anthrachinonderivat und

Sulfurirung desselben statt; es entsteht in der Hauptsache eine Dioxyanthrachinonsulfosäure.

Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit 10 pC. Wasser enthaltender Schwefelsäure über 200° tritt die Bildung von Oxyanthrachinonsulfosäuren in den Hintergrund und es werden mehr Oxyanthrachinone und deren Oxydationsproducte gebildet.

Um diese verschiedenen Körper zu fassen, musste das erwähnte Verfahren von Schunk und Römer in nachstehend beschriebener Weise abgeändert werden:

Ein Gewichtstheil m-Oxybenzoësäure wird mit der fünffachen Menge 10 pC. Wasser enthaltender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 210° vier Stunden lang erhitzt. Nach Beendigung der Reaction giesst man den erkaltenden Inhalt des Kolbens in viel Wasser, wobei die Condensationsproducte sich in Gestalt grünbrauner Flocken ausscheiden und rasch zu Boden setzen. Nach Abgiessen der überstehenden Mutterlauge wird die zurückbleibende Masse mit Wasser ausgekocht, wieder decantirt und dies so oft wiederholt, bis das Reactionsproduct nur noch schwach saure Reaction zeigt. Alsdann wird der Niederschlag in heissem Wasser suspendirt, Barytwasser im Ueberschuss hinzugesetzt und kurze Zeit gekocht. Man decantirt alsdann die intensiv roth, mit einem Stich ins Gelb gefärbte Lösung, welche Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon enthält, von dem schwarzen unlöslichen Barytlacke, welcher nach Schunk und Römer ausser Anthrarufin noch eine in Natronlauge mit schwarzer Farbe lösliche und hieraus durch Säuren wieder fällbare Materie enthält, ab. Um den auf dem Filter befindlichen Niederschlag von den letzten Spuren des löslichen Antheils zu befreien, ist es nothwendig, denselben wiederholt mit Baryt enthaltendem Wasser auszukochen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die in Lösung gegangenen Barytsalze durch Salzsäure zersetzt, liefern einen gelbgefärbten flockigen voluminösen Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt und mit warmem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und als feines Pulver in einem Soxhlet'schen Extractions-Apparate

mit Benzol extrahirt. Die Löslichkeit des Metabenzdioxyanthrachinons selbst in siedendem Benzol ist eine sehr minimale, und das Chinon scheidet sich während der Extraction fortwährend krystallinisch aus. Nach vollständiger Extraction wird die Benzollösung mit Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung vom überstehenden Benzol abgeschieden. Die nach oben geschilderter Weise erhaltenen Krystallkrusten von Metabenzdioxyanthrachinon werden nach dem Verdunsten des Benzols auch in Natronlauge gelöst; die beiden alkalischen Flüssigkeiten werden vereinigt und angesäuert, wobei das Metabenzdioxyanthrachinon als schön gelber voluminöser Niederschlag ausfällt. Derselbe wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

In seinen Eigenschaften zeigt das Metabenzdioxyanthrachinon die vollkommenste Uebereinstimmung mit den von Schunk und Römer angegebenen Reactionen[15]). Den Schmelzpunkt fand ich bei 291°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirt daraus in hellgelben Nadeln. Die Lösung in verdünnter Alkalilauge oder Ammoniak ist hellgelb gefärbt, während bei Anwendung von concentrirter Natronlauge das darin unlösliche Natronsalz in orangerothen Nadeln auskrystallisirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe und fällt aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert aus.

Die in Benzol ungelöst gebliebene Anthraflavinsäure wird in Natronlauge gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei die Anthraflavinsäure in grünlichgelben Flocken sich ausscheidet.

Behufs Reinigung wird dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt.

In Alkalien löst sie sich mit gelbrother Farbe; in wässrigem Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rein gelb gefärbt. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von alkoholischem Bleiacetat keinen Niederschlag (Abwesenheit von Metabenzdioxyanthrachinon, welches

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 972.

mit demselben Reagens eine orangerothe Fällung giebt). Der Schmelzpunkt liegt über 320°.

Der unlösliche Barytlack des Condensationsproductes der m-Oxybenzoësäure enthält das Anthrarufin nebst einer in Alkalien löslichen schwarzen Materie. Zur Isolirung des Anthrarufins aus diesem Gemenge wurde anfangs die von Schunk und Römer angegebene Trennungsmethode gewählt. Zu diesem Ende wird die getrocknete Masse zwischen Uhrgläsern einer Temperatur von 140—170° ausgesetzt, wobei das Anthrarufin in reinem Zustande sublimirt und gleichzeitig die vorhin erwähnte schwarze Masse zum grössten Theile verkohlt. Leider hatte ich schon den grössten Theil dieser Condensationsproducte auf die Weise verarbeitet, als es mir erst glückte, nicht nur das Anthrarufin in reinem Zustande, sondern auch die schwarze Materie, welche nach obigem Verfahren ganz verloren geht und doch 45 pC. der Gesammtausbeute an Condensationsproducten beträgt, zu isoliren. Hierbei zeigte es sich, dass dieselbe keinen einheitlichen Körper darstellt, vielmehr, so viel ich an dem zur Verfügung stehenden und auf so umständliche Weise dargestellten Material noch mit Sicherheit constatiren konnte, aus einem Gemisch zweier verschiedener Körper besteht. Man verfährt zu diesem Ende am besten folgendermassen. Der mit Wasser zu einem Brei angerührte Barytlack wird mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und sodann einige Zeit bei mässiger Temperatur digerirt. Von den in Freiheit gesetzten unlöslichen Säuren wird die überstehende Chlorbaryumlösung abgezogen, der Rückstand mit heissem Wasser aufgeschlämmt, abermals decantirt und dies so oft wiederholt, bis Silberlösung nur noch schwache Chlorreaction zeigt. Man bringt darauf den Inhalt des Trichters in eine Schale, schlämmt mit Wasser auf und fügt kohlensaures Natrium in geringem Ueberschuss hinzu. Unter intensiver Rothfärbung löst sich die schwarze Masse bis auf eine sehr geringe Menge kohliger Substanz auf. Die von letzterer abfiltrirte Lösung wird mit soviel Salzsäure versetzt, bis blaues

Lakmuspapier eben roth gefärbt erscheint. Hierauf erhitzt man zum Kochen und filtrirt rasch ab. Schon am Trichterrohre lassen sich Abscheidungen krystallinischer Structur erkennen. Das braunroth gefärbte Filtrat lässt beim Erkalten einen braunrothen Körper in reichlicher Menge fallen, der eine Sulfosäure eines hydroxylirten Anthrachinons darstellt, da er in der Kalischmelze in ein Purpurin-Isomeres übergeht. Die Constitution dieses Körpers wird weiter unten festgestellt.

Die Isolirung des auf dem Filter zurückgebliebenen Anthrarufins von dem ihm beigemengten Körper geschieht am besten durch Extraction der getrockneten Masse mit Benzol. Während Anthrarufin von diesem vollkommen aufgenommen wird, ist die schwarze Materie darin vollständig unlöslich. Man hat nur Sorge zu tragen, dass die Extraction lange genug vor sich geht, da Anthrarufin sich noch viel schwerer in Benzol löst als Metabenzdioxyanthrachinon. Die zurückbleibende Masse erwies sich bei der qualitativen Prüfung als frei von Schwefel und nach einigen vorläufigen Versuchen bin ich der Ansicht, dass hier höhere Oxydationsproducte des Anthrachinons vorliegen. Doch konnte ich dies aus Mangel an Material und der schwierigen Reinigung halber bis jetzt nicht sicher feststellen, hoffe aber bei Fortsetzung der Arbeit auch diese Frage beantworten zu können.

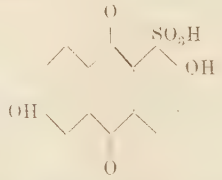
An vorgenannten Condensationsproducten wurden unter den oben beschriebenen Reactionsbedingungen aus je 100 g Oxybenzoësäure erhalten:

Anthraflavinsäure	43,4 g
Metabenzdioxyanthrachinon	4,6 g
Anthrarufin	2,0 g
In Wasser lösliche Sulfosäure	26,3 g
In Säure unlösliche aber in Natronlauge lösliche Körper	18,0 g
	94,3 g

Ganz anders verläuft die Einwirkung der Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure bei Anwendung stärkerer Säure.

Wurde dasselbe Gemisch von Oxybenzoësäure und con-

centrirter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz wie oben angewendet und so lange auf 190° erhitzt, bis eine Probe keine unveränderte Oxybenzoësäure erkennen liess, so resultirte eine schwach rothbraun gefärbte Lösung; dieselbe wurde verdünnt und kochend so lange mit Kalkmilch versetzt, als der ausgeschiedene Gyps farblos erschien. Wurde nun filtrirt, so fiel aus dem hellgelb gefärbten Filtrat durch Zusatz von Barytwasser ein intensiv braun gefärbter, voluminöser Körper massenhaft aus. Derselbe wurde abgepresst, mit Soda zersetzt und die so erhaltene Lösung stark eingedampft. Man erhielt so ein hellgelb gefärbtes Natronsalz, welches unter dem Mikroskop sich als einheitlich erwies. Dieses Salz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Nädelchen aus; die Lösung giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, Bleiacetat gelbbraune bis braunrothe, mit Eisenchlorid braune Niederschläge, die sich in Säuren leicht lösen und daraus mit Ammoniak unverändert wieder ausfallen. Mit Kali geschmolzen giebt der Körper ein Oxyderivat, das sich durch alle Reactionen als Flavopurpurin erweist, und mit Salzsäure im Rohre auf 210—250° erhitzt, lassen sich als Spaltungsproducte Schwefelsäure und Anthraflavinsäure nachweisen. Es muss also die Constitution des fraglichen Productes die einer Anthraflavinsulfosäure sein und zwar muss die Sulfogruppe wegen des Ueberganges in Flavopurpurin in der α_1-Stellung sich befinden, gemäss folgender Formel:



Mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) im Druckrohre auf 250° erhitzt ergab die Anthraflavinsulfosäure neben kleinen Mengen Anthraflavinsäure verhältnissmässig grosse Mengen ganz einheitlicher Oxybenzoësäure, die durch Analyse und Eigenschaften als reine m-Oxybenzoësäure erkannt wurde.

Es ist sehr interessant, dass die hydrolytische Spaltung der Anthraflavinsulfosäure in quantitativer Ausbeute dieselbe Oxybenzoësäure ergiebt, aus der sie durch Wasserabspaltung gebildet worden ist.

Spaltungsversuche mit Anthraflavinsäure.

Gelegentlich seines Studiums über das Verhalten der s- und u-Anthrachinondisulfosäure in der Kalischmelze gelangte Dehnst zu dem Schlusse, dass sich zunächst aus den betreffenden Sulfosäuren die correspondirenden Dioxyanthrachinone, also in diesem Falle Anthrarufin und Chrysazin bilden, welche bei weiterer Oxydation zum Theil in Oxybenzoësäuren gespalten werden, zum Theil durch Sauerstoffaufnahme in das Trioxyanthrachinon, das Oxychrysazin, übergehen: er konnte so die Constitution dieser Körper feststellen.

Ich versuchte nun in gleicher Weise die mir zur Verfügung stehenden, noch nicht ganz sicher in ihrer Constitution erkannten Dioxyanthrachinone: die Anthraflavinsäure und das Metabenzdioxyanthrachinon, durch Schmelzen mit Alkali in bekannte Körper zu zerlegen. Aus Anthraflavinsäure konnte ich jedoch trotz wiederholter Versuche unter mannigfach abgeänderten Bedingungen Spaltungsproducte nicht abscheiden.

Die Schmelze nahm erst eine violette Farbe an, bei stärkerem Erhitzen wurde sie intensiv blau, ein Zeichen, dass sich durch Sauerstoffaufnahme Flavopurpurin gebildet hatte. Die intensiv gefärbte Lösung der Schmelze lässt mit Mineralsäure Flavopurpurin in voluminösen, gelben Flocken niederfallen. Das Filtrat, in welchem die Spaltungssäuren der Anthraflavinsäure enthalten sein konnten, gab an Aether eine theerige Masse ab, die ihrer minimalen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Auch durch Verlängerung der Schmelzoperation oder Erhöhung der Schmelztemperatur konnten trotz sorgfältigster Ueberwachung aller Versuchsbedingungen keine Spaltungssäuren nachgewiesen werden.

Metabenzdioxyanthrachinon wurde in gleicher Weise der Einwirkung des Kalis in höherer Temperatur unterworfen.

Der Verlauf dieser Schmelze war folgender:

Beim Eintragen des Metabenzdioxyanthrachinons (ein Theil) in die auf 120° erhitzte Kalinatronschmelze (zehn Theile eines Gemisches gleicher Theile Kali und Natron) färbte sich dieselbe unter Bildung des neutralen Natronsalzes intensiv roth. Bei stärkerem Erhitzen geht die Farbe zunächst in violett, und bei 170° in kornblumenblau über. Nachdem das in die Schmelze eingetauchte Thermometer 190° zeigte, wurde bei diesem Punkte etwa zehn Stunden lang im Paraffinbade erhitzt. Alsdann wurde die erkaltete Schmelze in zwei Portionen getheilt. Der eine Theil war dazu bestimmt, die etwa jetzt schon entstandenen Oxybenzoësäuren zu isoliren und zur Untersuchung des in Wasser mit intensiv violetter Farbe löslichen Productes, das Schunk und Römer[16]), ferner Beilstein als Anthrapurpurin ansprechen, während Dehnst[17]) angiebt, aus ihm ein neues isomeres Trioxyanthrachinon, das Metabenztrioxyanthrachinon, erhalten zu haben.

Der andere Theil der Schmelze sollte zum Studium ihres Verhaltens bei höherer Temperatur dienen. Es ist mir gelungen, die obigen Widersprüche in der Art aufzuklären, dass in der That, je nach der Temperatur, bei welcher die Schmelze ausgeführt wird, entweder nur Anthrapurpurin oder nur Metabenztrioxyanthrachinon gebildet, bezw. ersteres in letzteres umgewandelt wird.

Die auf angegebene Weise erhaltene auf 190° erhitzte Schmelze wurde in Wasser gelöst und die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Der rein gelbe, voluminöse Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt; es blieb eine schwarze theerige Masse zurück, welche wegen ihrer minimalen Menge nicht näher untersucht werden konnte.

[16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 972.

[17]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag löst sich leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in orangegelben Nadeln, die über 330° schmelzen; er löst sich leicht in Alkalien, Ammoniak und Soda mit intensiv violetter Farbe. In heissem Barytwasser und alkoholischem Kupferacetat löst er sich mit violetter Farbe. Alkoholisches Bleiacetat bewirkt anfangs einen purpurfarbenen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels mit violetter Farbe in Lösung geht.

Die Analyse gab scharfe Zahlen eines Trioxyanthrachinons:

0,2090 g gaben 0,5019 CO_2 und 0,0612 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OH)_3$	Gefunden
C	65,62	65,50
H	3,13	3,25

Endlich wurde dasselbe nach Liebermann noch in die Acetylverbindung übergeführt, welche aus ihrer heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln ausfiel, die abfiltrirt und auf porösem Porzellan bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 220°.

0,2150 g gaben 0,4919 CO_2 und 0,0803 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OCOCH_3)_3$	Gefunden
C	62,83	62,40
H	3,66	4,15

Das Oxyanthrachinon ist also Anthrapurpurin; es unterliegt daher keinem Zweifel mehr, dass Metabenzdioxyanthrachinon in der Kalischmelze bei einer Temperatur von 190° glatt in Anthrapurpurin übergeht.

Dagegen konnte ich eine dem Metabenzdioxyanthrachinon zugesprochene Eigenschaft an meinem Präparate nicht constatiren. Schunk und Römer geben nämlich an, dass das Metabenzdioxyanthrachinon schon mit wässriger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, leicht in Anthrapurpurin über-

gehe. Ich habe auf diese Weise selbst nach tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbade weder mit concentrirter noch mit verdünnterer Kalilauge eine Spur von Anthrapurpurin erhalten können. Die Schmelze löste sich in Wasser mit der für das Metabenzdioxyanthrachinon so charakteristischen gelben Farbe auf, während Anthrapurpurin intensiv violett gefärbt erscheint. Auch in seinen anderen Reactionen zeigt es die vollkommenste Uebereinstimmung mit Metabenzdioxyanthrachinon, so dass ich eine Analyse desselben als unnöthig erachtete.

Die zweite Hälfte der wie oben angegeben auf 190° erhitzten Schmelze wurde bei allmählich gesteigerter Temperatur im Paraffinbade auf 290—300° erhitzt. Die Schmelze nimmt einen indigoblauen Ton an und löst sich in Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit rein kornblumenblauer Farbe auf. Diese Lösung wurde mit Salzsäure zersetzt und der sich ausscheidende braungelbe Niederschlag abfiltrirt. Im Filtrat liess sich durch Ausschütteln mit Aether keine Spur irgend welcher Spaltungsproducte erkennen.

Behufs Reinigung des mit Säure erhaltenen Niederschlages wurde derselbe in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt ein Körper in kleinen, rothen Nadeln, welche in allen ihren Eigenschaften mit den von Dehnst[18]) für das Metabenztrioxyanthrachinon gemachten Angaben vollkommen übereinstimmen.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig carmoisinrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. In kochendem Alkohol ist er ziemlich schwer mit rein gelber Farbe löslich und krystallisirt daraus in rothen Nadeln.

Thonerdeacetat giebt einen carmoisinrothen, alkoholisches Kupferacetat einen braunen Lack. In kochender Alaunlösung ist der Körper löslich, doch fällt er beim Erkalten wieder unverändert aus. Barytwasser erzeugt einen blauen, in der

[18]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

Hitze etwas löslichen, in der Kälte ganz unlöslichen Niederschlag.

Die *Acetylverbindung*, in gleicher Weise wie vorhin dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in strohgelben, hexagonalen Blättchen, die bei 205° schmelzen.

0,2095 g gaben 0,4803 CO_2 und 0,0764 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OCO.CH_3)_3$	Gefunden
C	62,83	62,51
N	3,66	4,05

Es ist also der so erhaltene Körper thatsächlich ein von den anderen bisher bekannten Trioxyanthrachinonen verschiedenes Isomere, entsprechend den Angaben von Dehnst.

Es hat sich also gezeigt, dass die fertiggebildeten Dioxyanthrachinone, das Metabenzdioxyanthrachinon und die Anthraflavinsäure, durch Schmelzen mit Kali nicht gespalten werden; es blieb nun noch der Weg offen, die Anthrachinondisulfosäuren daraufhin zu untersuchen, ob sie sich ähnlich wie die Dioxyanthrachinone verhalten, oder ob ihre Kalischmelze in analoger Weise wie die der s- und u-Anthrachinondisulfosäuren [19]) verlaufen würde. In der That wurde so das gewünschte Resultat erzielt und aus den Spaltungsproducten der α- und β-Anthrachinondisulfosäure in der Kalischmelze mit Sicherheit die Constitution des Flavopurpurins und Anthrapurpurins festgestellt und es konnten ferner durch Rückschlüsse auch den übrigbleibenden Dioxyanthrachinonen bestimmte Structurformeln zugeschrieben werden.

I. Verhalten der α-Anthrachinondisulfosäure in der Kalischmelze.

150 g fein gepulvertes α-anthrachinondisulfosaures Natrium wurden in die sechsfache Menge schmelzenden Kalinatrons bei einer Temperatur von 170° portionenweise eingetragen. Unter heftigem Schäumen nahm die Schmelze einen tiefblauen Ton

[19]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

an. Eine mit Wasser zusammengebrachte Probe löste sich mit rother Farbe, ein Zeichen, dass durch Abspaltung der Sulfogruppen und durch gleichzeitige Aufnahme der entsprechenden Hydroxylgruppen Anthraflavinsäure entstanden ist. Nach dem Erhitzen auf 220° löste sich ein Pröbchen in Wasser mit der für das Flavopurpurin charakteristischen Purpurfarbe. Bei 265° nahm die Schmelze einen missfarbigen Ton an. Nun wurde die Reaction unterbrochen und die Schmelze in Wasser gelöst. Die braungefärbte alkalische Lösung wurde mit Säure zersetzt und von einem geringen, braungefärbten Niederschlage abfiltrirt. Die Lösung wurde mit Aether extrahirt und der Aether abgedunstet. Es blieb eine reichliche Menge eines krystallinischen Körpers zurück. Die Ausbeute an letzterem betrug an 15 pC. der angewandten Menge von α-anthrachinondisulfosaurem Natrium. Die wässrige Lösung gab mit verdünnter Eisenchloridlösung eine intensiv grüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Sodalösung zunächst in blau und dann in roth überging. Diese Farbenreaction deutete auf Protocatechusäure hin, doch war vorauszusehen, dass auch noch andere Oxybenzoësäuren zugegen sein konnten.

Die Trennung der Protocatechusäure von den übrigen Säuren wurde vermittelst des unlöslichen basischen Bleisalzes bewerkstelligt.

Hlasiwetz und Barth[20]) geben zwar an, dass die Trennung der Protocatechusäure von p-Oxybenzoësäure durch kein chemisches Agens bewerkstelligt werden könne. Bei Versuchen, sie durch fractionirte Krystallisation oder durch ihre Bleisalze zu trennen, erhielten sie stets eine molekulare Verbindung der beiden Säuren: $C_7H_6O_3.C_7H_6O_4H_2O$. Nur vermittelst Bromwasser soll nach den Genannten die Trennung gelingen, indem dieses die p-Oxybenzoësäure in sym. Tribromphenol verwandelt, während es die Protocatechusäure unverändert lasse. In dieser Richtung angestellte Versuche mit reiner

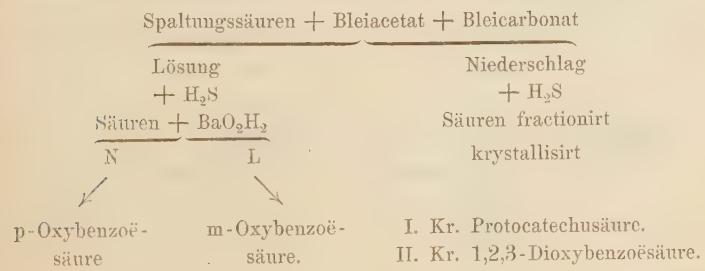
[20]) Liebig's Annalen **134**, 276.

Protocatechusäure vom Schmelzpunkte 199—200° und p-Oxybenzoësäure vom Schmelzpunkte 210° haben mich aber im Gegensatz zu obigen Angaben belehrt, dass die Trennung der beiden Säuren durch ihre basischen Bleisalze eine vollkommene ist.

Zu dem Ende wurden je 3 g der Säuren in Wasser gelöst und die Mischung so lange mit basisch essigsaurem Blei versetzt, bis dieses Reagens keinen Niederschlag mehr hervorbrachte. Die freigewordene Essigsäure wurde mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Blei abgestumpft. Nach einigem Digeriren bei 80° wurde abfiltrirt, ausgewaschen und Filterrückstand sowohl als Filtrat mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach vollständiger Zersetzung wurde vom Schwefelblei abfiltrirt, ausgewaschen, die Filtrate mit Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Säuren wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die aus dem unlöslichen Bleisalz so gewonnene Säure charakterisirte sich als reine Protocatechusäure vom Schmelzpunkte 200°, während die im löslichen Bleisalz vorhandene Säure reine p-Oxybenzoësäure vom Schmelzpunkte 210° war. Mit Eisenchloridlösung gab sie nicht mehr die so charakteristische Protocatechusäurereaction. Ich erhielt auf diese Weise aus je 3 g der Säuren:

2,85 g Protocatechusäure und 2,70 g Oxybenzoësäure.

Nach Feststellung dieser Thatsache geschah die weitere Aufarbeitung der Spaltungssäuren nach folgendem Schema, in welchem die gefundenen Resultate niedergelegt sind:



Die Spaltungssäuren wurden in heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit essigsaurem und kohlensaurem Blei gekocht. Das vom unlöslichen Bleisalze getrennte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether bis zur vollständigen Erschöpfung ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein weisser, krystallinischer, in heissem Wasser löslicher Rückstand. Die wässrige Lösung gab mit verdünnter Eisenchloridlösung einen braunen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löste. Ebenfalls entstand auf Zusatz von concentrirtem Barytwasser ein reichlicher weisser Niederschlag. Aus diesen Reactionen war auf die Anwesenheit von p-Oxybenzoësäure zu schliessen. Da aber möglicherweise auch m-Oxybenzoësäure zugegen sein konnte, so wurde die Säure mit Barytwasser gekocht, weil das m-oxybenzoësaure Baryum im Gegensatze zum p-oxybenzoësauren sehr leicht löslich ist. Das auf diese Weise erhaltene unlösliche Barytsalz wurde auf ein Filter gebracht und behufs Entfernung aller löslichen Antheile mit Wasser vollständig ausgewaschen. Der Filterrückstand wurde hierauf mit Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und die Lösung mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des letzteren resultirende Krystallmasse wurde mehrmals mit Thierkohle umkrystallisirt und schliesslich bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Säure krystallisirt in kurzen Prismen, welche bei 210° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,4390 g verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0525 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_3.H_2O$	Gefunden
H_2O	11,60	11,95

0,3125 g gaben 0,6956 CO_2 und 0,1266 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_3$	Gefunden
C	60,87	60,71
H	4,35	4,50

Analyse wie Eigenschaften dieser Säure kennzeichnen dieselbe als reine p-Oxybenzoësäure.

Um auch die letzten Zweifel zu beseitigen, wurde dieselbe in ihr neutrales Natronsalz übergeführt und dieses fünf Stunden lang im CO_2-Strome in einer Retorte mit absteigendem Kühler auf 300° erhitzt. Unter diesen Umständen zerfällt nämlich nach Kupferberg[21]) p-Oxybenzoësäure zur einen Hälfte in überdestillirendes Phenol und zur anderen Hälfte in basisch salicylsaures Natrium, welch' letzteres in der Retorte zurückbleibt. Das Destillat zeigte den charakteristischen Geruch des Phenols und den Schmelzp. 42,5°; mit Bromwasser gab es Tribromphenol. Eisenchloridlösung bewirkte eine violette Färbung.

Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung in heissem Wasser aufgenommen gab mit Eisenchlorid die intensiv violette Färbung der Salicylsäure.

Hiermit ist die eine Spaltungssäure der α-Anthrachinondisulfosäure bestimmt als p-Oxybenzoësäure gekennzeichnet.

Die vom p-oxybenzoësauren Baryum abfiltrirte Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren wurde der Verdunstungsrückstand in heissem Wasser gelöst und behufs Reinigung mit frisch geglühter Thierkohle gekocht. Das Filtrat davon wurde sodann bis zur Krystallhaut eingedampft, wonach sich beim Erkalten ein in weissen, büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Salz ausschied. Die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei Zimmertemperatur getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse gut stimmende Zahlen für eine krystallwasserfreie Oxybenzoësäure.

1,00 g, bei 100° längere Zeit getrocknet, verlor 0,0050 H_2O.
0,3120 g gaben 0,6975 CO_2 und 0,1286 H_2O.

[21]) Journ. f. pract. Chem. **16**, 424; **11**, 398.

	Berechnet für $C_7H_6O_3$	Gefunden
C	60,87	60,92
H	4,35	4,58

Die reine Säure krystallisirt in schön weissen für die m-Oxybenzoësäure so charakteristischen, blumenkohlartig gruppirten Nadeln, welche bei 200,8° (corr.) schmelzen. Sie giebt mit Eisenchloridlösung weder Fällung noch Färbung; auch auf Zusatz von Barytwasser entsteht kein Niederschlag.

Zur weiteren Identificirung wurde sie noch in den Aethyläther übergeführt. Zu diesem Ende wurde ihre absolut alkoholische Lösung mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt, nach 24 stündigem Stehen kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt und sodann in viel Wasser gegossen, wobei sich der Aether als Oel abschied. Letzteres wurde in Aether gelöst und der freiwilligen Verdunstung unterworfen.

Der Aethyläther krystallisirt in weissen Blättchen, welche bei 71—72° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. (Der Aethyläther der p-Oxybenzoësäure ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 110°.)

0,3018 g gaben 0,7204 CO_2 und 0,1629 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C	65,06	65,10
H	6,02	6,00

Es unterliegt daher keinem Zweifel mehr, dass vorliegende Säure reine m-Oxybenzoësäure darstellt.

Die oben erhaltenen unlöslichen basischen Bleisalze wurden durch Digeriren in gelinder Wärme mit Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Die zurückbleibende gelblich gefärbte Krystallmasse wurde in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle gereinigt und mehrmals umkrystallisirt. Schon die verschiedene Löslichkeit in Wasser sprach dafür, dass hier kein einheitlicher Körper vorlag. Der schwerer lösliche Antheil wurde gesondert,

die wässrige Lösung desselben mit Thierkohle gekocht und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt.

1,00 g, bei 90° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, verlor 0,1054 H_2O.

0,3050 g der lufttrocknen Säure gaben 0,5435 CO_2 und 0,1176 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_4 . H_2O$	Gefunden
H_2O	10,46	10,54
C	48,84	48,60
H	4,65	4,82

Die Säure krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 198—199°, sie ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether und unlöslich in kochendem Benzol. Mit Eisenchloridlösung giebt sie die charakteristische Reaction der Protocatechusäure; Eisenvitriol bewirkt eine violette Färbung. Schliesslich wurde noch der Aethyläther dargestellt durch Einleiten trockner Chlorwasserstoffsäure in die in absolutem Alkohol gelöste Säure. Der Aethyläther krystallisirt in Prismen, die bei 134° schmelzen. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hiermit ist aufs Sicherste bewiesen, dass vorliegende Säure reine Protocatechusäure darstellt.

Die Mutterlauge der Protocatechusäure enthält noch eine zweite, in ihren Eigenschaften von der Protocatechusäure verschiedene Säure. Sie konnte auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht gänzlich von ersterer getrennt werden. Ihre Lösung wurde daher vollständig eingedampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und mit heissem Benzol aufgenommen, woraus beim Erkalten sich feine weisse Nädelchen ausschieden. Die wässrige Lösung derselben giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung. Leider war die Menge dieser Säure so gering, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Die Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser, wie sie keiner andern Dioxybenzoësäure eigen ist, sowie die Löslichkeit in

Benzol und die charakteristische Eisenchloridreaction lassen immerhin mit grosser Wahrscheinlichkeit die fragliche Säure als die 1,2,3-Dioxybenzoësäure ansprechen.

Bei der Spaltung der α-Anthrachinondisulfosäure sind also erhalten worden:

1) m-Oxybenzoësäure,
2) p-Oxybenzoësäure,
3) Protocatechusäure und
4) höchst wahrscheinlich: 1,2,3-Dioxybenzoësäure.

II. Verhalten der β-Anthrachinondisulfosäure in der Kalischmelze.

Die Schmelze wurde in derselben Weise ausgeführt wie die der α-Disulfosäure, nur mit dem Unterschiede, dass auf 280—290° erhitzt wurde. Schon bei 220° ging die Bildung des Anthrapurpurins vor sich, da ein Pröbchen mit Wasser zusammengebracht mit intensiv violetter Farbe in Lösung ging. Nach dem Erhitzen auf 280—290° ging eine Probe nicht mehr wie oben mit violetter, sondern mit rein kornblumenblauer Farbe in Lösung, ein Zeichen, dass das Anthrapurpurin sich in einen anderen Körper umgewandelt hat; hierauf wurde die Schmelze unterbrochen, und die Masse mit Wasser in Lösung gebracht. Salzsäure scheidet aus derselben einen geringen braunen Niederschlag ab, der nach dem Filtriren und Auswaschen mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt in feinen, rothen Nadeln erhalten wurde. Dieser Körper zeigt in allen Reactionen die grösste Uebereinstimmung mit dem von Dehnst erhaltenen Metabenztrioxyanthrachinon.

Die Analyse gab die Zahlen eines Trioxyanthrachinons:

0,2535 g gaben 0,6129 CO_2 und 0,0798 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	65,62	65,95
H	3,13	3,50

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Eisessig in den für diesen Körper charakteristischen hexagonalen Blättchen.

0,2050 g gaben 0,4707 CO_2 und 0,0775 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_5O_2(O.COCH_3)_3$	Gefunden
C	62,83	62,63
H	3,66	4,20

Es hat sich also gezeigt, dass das Metabenzdioxyanthrachinon in der Kalischmelze bei niedriger Temperatur in Anthrapurpurin, bei höherer in Metabenztrioxyanthrachinon übergeht, und dass das Anthrapurpurin bei höherer Temperatur in der Kalischmelze ebenfalls Metabenztrioxyanthrachinon liefert — eine gewiss sehr bemerkenswerthe Umlagerung.

Das von dem Metabenztrioxyanthrachinon getrennte Filtrat wurde zunächst mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedunstet und die in Gestalt einer weissen Krystallmasse restirenden Spaltungssäuren in heissem Wasser gelöst. Die Trennung der verschiedenen Säuren wurde in gleicher Weise, wie oben geschildert, mit Bleicarbonat ausgeführt. Die vom unlöslichen Bleilacke getrennte Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether extrahirt und verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand wurde mit Thierkohle gekocht und zur Krystallisation gebracht. Die mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure stimmte in allen Eigenschaften genau überein mit der m-Oxybenzoësäure.

Endlich wurde noch der Aethyläther, in bekannter Weise dargestellt, analysirt:

0,2974 g gaben 0,7115 CO_2 und 0,1598 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C	65,06	65,25
H	6,02	5,97

Der Aether schmilzt bei 72°. Die unlöslichen Bleisalze wurden mit Schwefelsäure zersetzt und zur Isolirung und Reindarstellung der Säuren in analoger Weise wie früher verfahren. Der nach seinem krystallographischen Charakter einheitliche

Körper krystallisirt mit einem Molekül Wasser in weissen Nadeln und zeigt einen Schmelzpunkt von 199°.

Alle Reactionen sprachen dafür, dass diese Säure reine Protocatechusäure darstellt. Die Analyse gab scharfe Zahlen für eine mit einem Molekül Wasser krystallisirende Dioxybenzoësäure:

1,00 g, bei 100° längere Zeit getrocknet, verlor 0,1060 H_2O.
0,3550 g gaben 0,6340 CO_2 und 0,1463 H_2O.

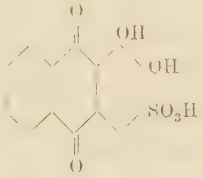
	Berechnet für $C_7H_6O_4.H_2O$	Gefunden
H_2O	10,46	10,60
C	48,84	48,71
H	4,65	4,58

Um einen gegen jeden Einwand sicheren Beweis zu führen, wurde die Säure in den Aethyläther übergeführt. Derselbe krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 135°. Die von der Krystallisation der Protocatechusäure resultirende Mutterlauge wurde eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Auch diese Krystalle erwiesen sich als reine Protocatechusäure. In der hiervon erhaltenen Mutterlauge war keine Spur einer anderen Oxybenzoësäure enthalten. Trotz den für die Protocatechusäure so gut stimmenden Zahlen liess ich auf die concentrirte wässrige Lösung der Säure Bromwasser einwirken, um die Abwesenheit der p-Oxybenzoësäure auf das Unzweifelhafteste zu constatiren. Die Lösung blieb vollkommen klar, während selbst Spuren von p-Oxybenzoësäure nachgewiesen werden können durch das dabei entstehende Tribromphenol.

Hiermit ist auf's Schärfste bewiesen, dass unter den vorher geschilderten Bedingungen in der Kalischmelze der β-Anthrachinondisulfosäure als Spaltungsproducte nur m-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure auftreten.

Theoretischer Theil.

Bei Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Alizarin gelangten die Farbenfabriken von F. Bayer & Co. D. R. P. F. 4757 C12 zu dem Schlusse, dass im Flavopurpurin und im Anthrapurpurin zwei Hydroxylgruppen in Alizarinstellung zu einander stehen. Dieselben liessen auf ein Molekül Alizarin 5—10 Moleküle Schwefelsäureanhydrid bei einer Temperatur von 130—170° einwirken. Unter intermediärer Bildung gewöhnlicher Alizarinmonosulfosäure erhielten sie den Schwefelsäureäther einer Alizarindisulfosäure, welcher beim Kochen in saurer Lösung leicht die entsprechende Disulfosäure liefert. Dieselbe erwies sich jedoch nicht von einheitlicher Natur, stellte vielmehr ein Gemenge zweier isomerer Disulfosäuren dar, was aus folgenden Betrachtungen folgte: Beim Versuche, die Sulfogruppen nach bekannter Methode abzuspalten, gelingt es nur, die eine derselben zu eliminiren und zwar nur die, welche in der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure

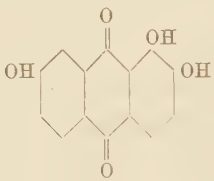


enthalten ist. Man erhält ein Gemenge jener zwei Sulfosäuren, welche bei der oxydirenden Kalischmelze der α- und β-Anthrachinondisulfosäuren als Zwischenproducte der Bildung von Flavopurpurin und Anthrapurpurin auftreten, während die aus oben erwähnten Alizarindisulfosäuren dargestellten Alizarinmonosulfosäuren in der Kalischmelze ein Gemenge von Flavopurpurin und Anthrapurpurin geben.

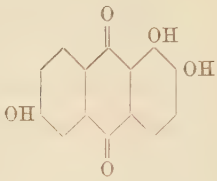
Die genaue Betrachtung aller theoretisch möglichen Trioxyanthrachinone mit auf beide Benzolkerne vertheilten Hydroxylen lehrt, dass nur vier Vertretern dieser zahlreichen Reihe von Isomeren eine Constitutionsformel zukommt, in welcher

zwei Hydroxylgruppen in Alizarinstellung zu einander stehen, nämlich:

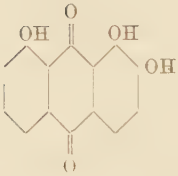
I.



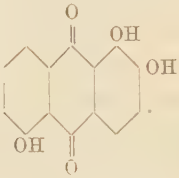
II.



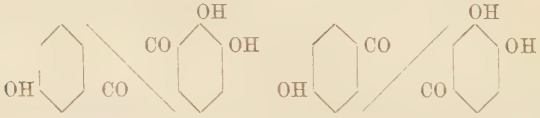
III.



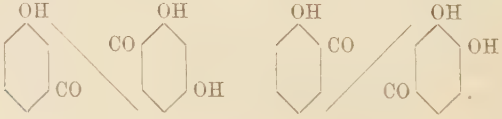
IV.



Aus dem alleinigen Auftreten von m-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure als Spaltungssäuren bei der Anthrapurpurinschmelze folgt, dass die Formeln II und III für dieses Trioxyanthrachinon ausgeschlossen sind; denn wäre die Spaltung bei Annahme der Formel II für das Anthrapurpurin nach einer der beiden Richtungen

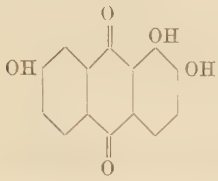


verlaufen, so müsste im ersten Falle neben m-Oxybenzoësäure benachbarte 1,2,3-Dioxybenzoësäure und im zweiten Falle neben Protocatechusäure p-Oxybenzoësäure, ferner bei Annahme der Formel III für Anthrapurpurin neben benachbarter Dioxybenzoësäure, Protocatechusäure und Salicylsäure aufgetreten sein:

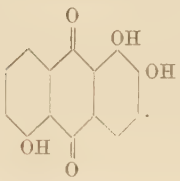


Es bleiben somit für das Anthrapurpurin nur noch zwei Formeln übrig, nämlich:

I.

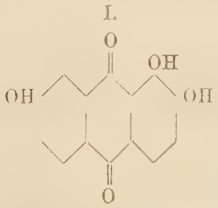


IV.

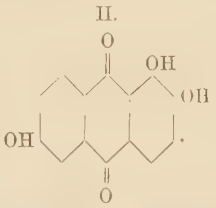


Die Spaltung des Flavopurpurins ist nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Das Nichtauftreten von Salicylsäure unter den Spaltungssäuren lässt Formel III und IV ausgeschlossen erscheinen; es sind demnach für das Flavopurpurin nur folgende zwei Formeln möglich:

I.

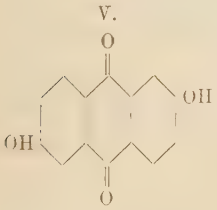


II.

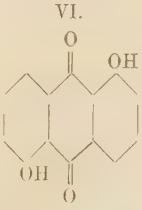


Nachdem nun Liebermann aus der Bildung des Metabenzdioxyanthrachinons, der Anthraflavinsäure und des Anthrarufins aus der m-Oxybenzoësäure für diese Dioxyanthrachinone folgende drei Formeln hergeleitet hatte[22]):

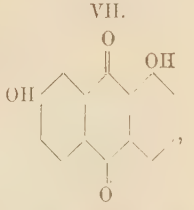
V.



VI.



VII.



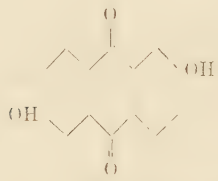
sprachen Liebermann und Dehnst[23]) dem Anthrarufin aufs Sicherste Formel VI zu, so dass also für Metabenzdioxyanthra-

[22]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 1617.

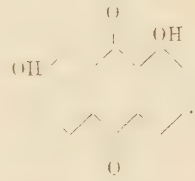
[23]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1293.

chinon und Anthraflavinsäure die beiden Constitutionsformeln übrig bleiben:

V.

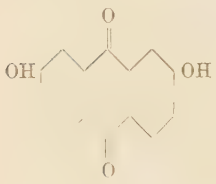


VII.

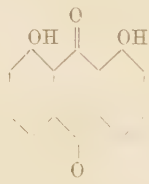


Von den zehn theoretisch möglichen Constitutionsformeln der Dioxyanthrachinone bleiben für die Isoanthraflavinsäure folgende drei Formeln zur Wahl übrig:

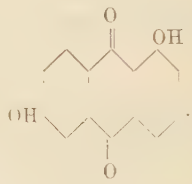
VIII.



IX.



X.



Nach Liebermann und Dehnst kommen dem Chrysazin eine der beiden obigen Formeln IX und X zu, und es ist dieses Dioxyanthrachinon nach der am Schlusse dieser Abhandlung näher geschilderten Liebermann-Kostanecki'schen Theorie höchstwahrscheinlich nach Schema X constituirt.

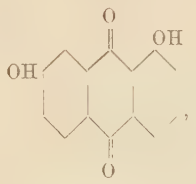
Da nun nach der von Schunk und Römer und von mir bestätigt gefundenen Angabe sowohl Metabenzdioxyanthrachinon als auch Isoanthraflavinsäure in der oxydirenden Kalischmelze in ein und dasselbe Trioxyanthrachinon, das Anthrapurpurin, übergehen, muss dieses sowohl die relativen Stellungen der Hydroxylgruppen des Metabenzdioxyanthrachinons als auch der Isoanthraflavinsäure besitzen.

Die genaue Betrachtung der für diese letzteren Isomeren aufgestellten möglichen Formeln lehrt, dass das Metabenzdioxyanthrachinon nicht nach Structur V constituirt sein kann, da durch Combination dieser mit einer der Formeln VIII, IX oder X für Isoanthraflavinsäure niemals ein Trioxyanthrachinon

resultirt, welches einer der beiden für Anthrapurpurin möglichen Formeln entspricht.

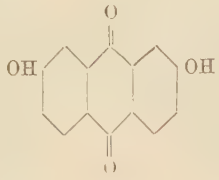
Wohl aber ist dieses der Fall, wenn Metabenzdioxyanthrachinon die Constitutionsformel VII besitzt. Hier ist nur eine Möglichkeit vorhanden zur Bildung des Anthrapurpurins. Die beiden nach Structur VII und VIII constituirten Dioxyanthrachinone liefern in der Kalischmelze das nach Schema I Seite 29 constituirte Anthrapurpurin. Hiernach ist also aufs Sicherste bewiesen, dass Metabenzdioxyanthrachinon nach Formel

VII.



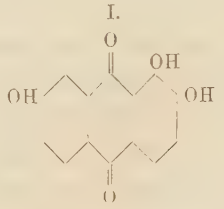
Isoanthraflavinsäure nach Formel

VIII.



und Anthrapurpurin nach Formel

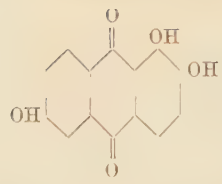
I.



constituirt ist.

Letztere Structurformel ist aber eine der beiden für das Flavopurpurin möglichen Formeln; es muss diesem daher Formel

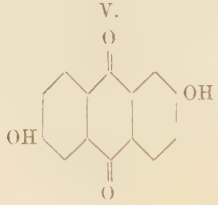
II.



zugesprochen werden.

Die Anthraflavinsäure kann, da Metabenzdioxyanthrachinon die Formel VII besitzt, nur nach Formel V

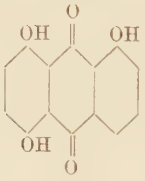
V.



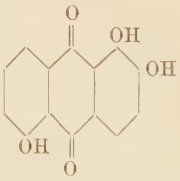
constituirt sein.

Nach Liebermann und Dehnst kommt dem Oxychrysazin eine der beiden Formeln zu:

XI.



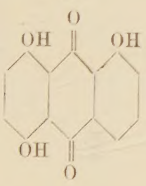
XII.



Nun besitzen nach der von Liebermann und Kostanecki entwickelten Theorie nur solche Polyoxyanthrachinone die Fähigkeit, thierische Faser zu färben, welche wenigstens zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung haben. Die Theorie hat sich bei allen bis jetzt bekannten Oxyanthrachinonen glänzend bestätigt. So sind unter den Vertretern aller möglichen Dioxyanthrachinone nur zwei Isomere denkbar, mit den Hydroxylgruppen in Orthostellung, nämlich Alizarin $\alpha_1\beta_1$ und Hystazarin $\beta_1\beta_2$. Die bis jetzt ihrer Constitution nach bekannten Trioxyanthrachinone, welche ohne Ausnahme die Faser

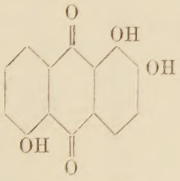
färben, enthalten sämmtlich zwei Hydroxyle in Orthostellung. Wäre nun Oxychrysazin nach Formel

XI.



constituirt, so widerspräche es dieser Theorie, da es gebeizte Zeuge schön färbt. Es ist also höchst wahrscheinlich nach Schema

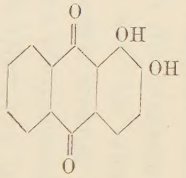
XII.



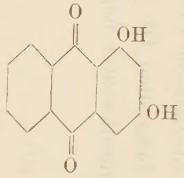
constituirt.

Zum Schlusse lasse ich umstehend eine tabellarische Uebersicht der bis jetzt ihrer Constitution nach bekannten Di- und Trioxyanthrachinone, sowie der Anthrachinondisulfosäuren folgen.

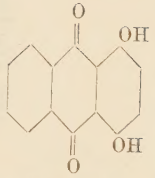
I. Dioxyanthrachinone.



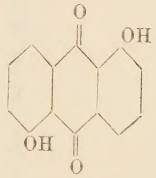
Alizarin



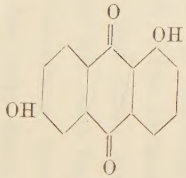
Purpuroxanthin



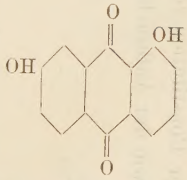
Chinizarin



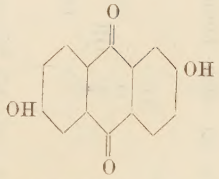
Anthrarufin



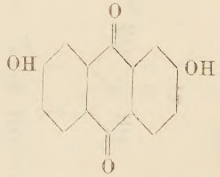
Chrysazin
(höchst wahrscheinlich)



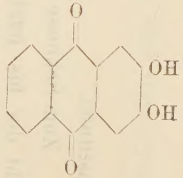
Metabenzdioxyanthrachinon



Anthraflavinsäure

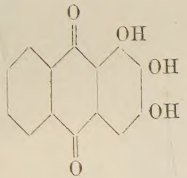


Isoanthraflavinsäure

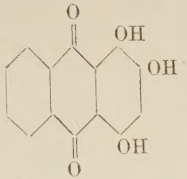


Hystazarin.

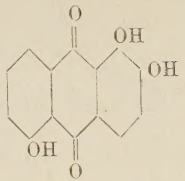
II. Trioxyanthrachinone.



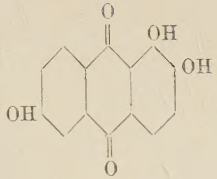
Anthragallol



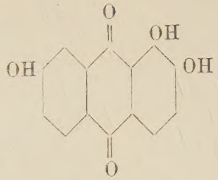
Purpurin



Oxychrysazin
(höchst wahrscheinlich)

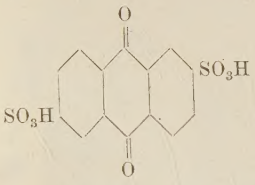


Flavopurpurin

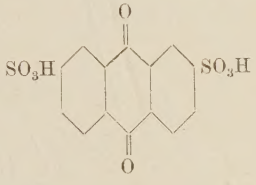


Anthrapurpurin.

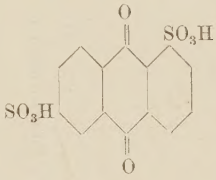
III. Anthrachinondisulfosäuren.



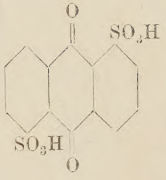
α



β



μ



ρ

Anthrachinondisulfosäure.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.